

05 Фотоэлектрические свойства в полимерном сегнетоэлектрике с различными допантами

© К.А. Верховская,¹ А.В. Ванников,² А.Д. Гришина,² А.С. Ларюшкин,² В.В. Савельев,² Т.В. Кривенко²

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
119333 Москва, Россия

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071 Москва, Россия
e-mail: kira@crys.ras.ru

(Поступило в Редакцию 13 июля 2015 г. В окончательной редакции 24 декабря 2015 г.)

Фотоэлектрические свойства и объемный фотовольтаический эффект изучены в сегнетоэлектрике поливинилиденфторида с трифторэтиленом, допированном одностенными углеродными нанотрубками и красителем на основе рутения, которые выполняют функцию спектрального сенсibilизатора к излучению лазера с длиной волны 532 nm.

В работе используются сегнетоэлектрические пленки сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (ПВДФ/ТрФЭ). Структура, фазовый переход и сегнетоэлектрические свойства пленок сополимера ВДФ/ТрФЭ были детально описаны в работах [1,2]. Структурная единица ПВДФ $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-$ имеет дипольный момент $\mu = 7 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ (2 Дебая), связанный с электроотрицательным фтором и электроположительным водородом. Были изучены образцы сополимера состава 70/30. Пленки ПВДФ/ТрФЭ, полученные методом центрифугирования, обнаруживают спонтанную поляризацию $P_s \sim 0.065 \text{ C/m}^2$ в полярной орторомбической фазе 2_1 и фазовый переход в неполярную фазу. Сополимер состоит из зигзагообразных углеродных цепей с расстоянием $\sim 2.6 \text{ \AA}$ между группами CH_2-CF_2 . Дипольный момент направлен перпендикулярно полимерной цепи.

Цель работы заключалась в выяснении влияния одностенных углеродных нанотрубок и красителя на характеристики полимерного сегнетоэлектрика и изучения фотоэлектрических характеристик образцов, представленных в работе.

Были изучены фотоэлектрические свойства и объемный фотовольтаический эффект в сегнетоэлектрике (ПВДФ/ТрФЭ), допированном одностенными углеродными нанотрубками (single walled carbon nanotubes, SWCNT) и красителем на основе рутения (тетра-15-краун-5-фталоцианинат рутения(II)). В работе применен ПВДФ/ТрФЭ, содержащий SWCNT 0.52 wt.% или краситель 0.5 wt.%.

Углеродные нанотрубки сначала диспергировали в ацетоне ультразвуком в течение 30 min на ультразвуковом диспергаторе. Затем в дисперсионный раствор добавляли раствор ПВДФ/ТрФЭ и дополнительно обрабатывали ультразвуком в течение 5 min. Полученный вязкий раствор поливали на стеклянную подложку, покрытую прозрачным проводящим сплавом $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ (ITO) и сверху тонкой диэлектрической пленкой Al_2O_3 , термически напыленной для снижения темного тока. После испарения растворителя интерферометром измеряли толщину композита. После этого к композиту при-

жимали верхнее стекло с электродом из ITO. Полученную ячейку спрессовывали под небольшим давлением при 90°C в течение 15 min. Затем образцы помещали в вакуумную камеру и хранили до проведения измерений.

Приготовление композитов на основе красителя включало растворение комплекса $(\text{R}_4\text{Pc})\text{Ru}(\text{OH})(\text{R}_4\text{Pc}^{2-} = [4, 5, 4', 5', 4'', 5'', 4''', 5''' - \text{тетраakis}-(1,4,7,10,13\text{-пентаоксатридекамтилен}) \text{фталоцианинат-ион}]$ в ацетоне и последующую трехкратную обработку циклами: нагревание до 55°C — медленное охлаждение до комнатной температуры. Затем в раствор добавляли раствор ПВДФ/ТрФЭ и перемешивали смесь на магнитной мешалке. Далее ячейку получали (по аналогии с нанотрубками) поливом на стеклянную подложку, покрытую прозрачным проводящим сплавом $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ (ITO).

Толщина композитов составляла $6 \mu\text{m}$ с нанотрубками, 3 и $6 \mu\text{m}$ с красителем. Фотоэлектрические измерения проводили при использовании лазера непрерывного действия DHOM-W532, излучающего длину волны 532 nm.

При комнатной температуре „заморожено“ хаотическое распределение SWCNT или молекул красителя, полученное при поливе слоев из раствора. Предварительно образцы отжигались при температуре 110°C в течение 30 min.

К композиту прикладывали разность потенциалов $+650 \text{ V}$, когда электрод на входе лучей служил катодом, выходной — анодом (внешнее поле $100 \text{ V}/\mu\text{m}$). В этих условиях образец выдерживали в течение 5 min при комнатной температуре. Затем внешнее поле выключали, и измерение фотовольтаического тока проводили в отсутствие приложенного внешнего поля. Таким образом, поляризация образцов проводилась при комнатной температуре в постоянном электрическом поле ($E \geq 1 \text{ MV/cm}$), близком к коэрцитивному. При поляризации внешним полем диполи сополимера выстраиваются вдоль нормали к плоскости пленки. Для реполяризации к образцу прикладывали -650 V . На рис. 1 приведены вольт-амперные характеристики для

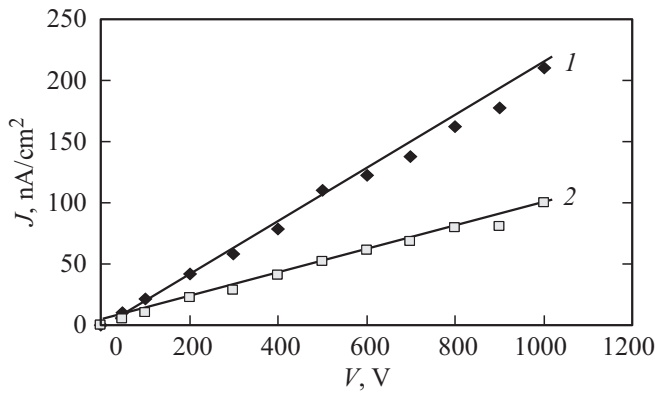


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики неполяризованного образца (ПВДФ/ТрФЭ) с красителем для двух интенсивностей света $I = 2.8$ (1) и 1.4 W/cm^2 (2).

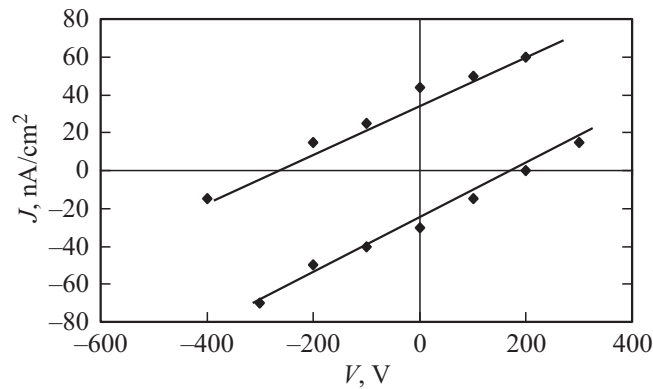


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики поляризованного образца (ПВДФ/ТрФЭ) с углеродными нанотрубками для двух противоположных поляризаций.

неполяризованного образца (ПВДФ/ТрФЭ) с красителем при освещении. Величина фотопроводимости $\sigma_{ph} = dJ/Vs = 1.3 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (s — площадь освещения пленки, равна 0.07 cm^2).

Полимерные сегнетоэлектрики, как и другие среды без центра симметрии, должны обнаруживать объемный фотовольтаический эффект (ОФЭ) [3,4]. ОФЭ заключается в генерации стационарного электрического тока при равномерном освещении в области примесного или собственного поглощения в отсутствие электрического поля. Недопированные пленки сополимера нефоточувствительны и не обнаруживают ОФЭ. При введении в сополимер углеродных нанотрубок или красителя наряду с фоточувствительностью наблюдается фотовольтаический эффект в поляризованных образцах. Снимались вольт-амперные характеристики поляризованного образца при возбуждении лазерным излучением интенсивностью 2.8 W/cm^2 , представленные на рис. 2 и 3. При $V = 0$ фотовольтаический ток $J_{pv} = 30 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2$. При переполаризации образца знак фотовольтаического тока меняется на обратный. Из рис. 2 и 3 видно, что фотовольтаический ток индуцирует в пленке толщиной $6 \mu\text{m}$ фотонапряжение $V_{pv} = 200 \text{ V}$ и $V_{pv} = 300 \text{ V}$ для

нанотрубок и красителя соответственно. Выражение для фотовольтаического тока записывается в виде

$$J_{pv} = \alpha G_{31} I, \tag{1}$$

где α — коэффициент поглощения, G_{31} — компонента фотовольтаического тензора для группы симметрии 2_{vv} , I — интенсивность света. В условиях разомкнутой цепи фотовольтаический ток генерирует фотонапряжение V_{pv} :

$$V_{pv} = J_{pv} d / (\sigma_d + \sigma_{ph}), \tag{2}$$

где d — расстояние между электродами, σ_{ph} и σ_d — фотопроводимость и темновая проводимость.

Если $\sigma_{ph} > \sigma_d$, то электрическое поле E_{pv} , индуцируемое благодаря ОФЭ, дается выражением

$$E_{pv} = J_{pv} / \sigma_{ph}. \tag{3}$$

Из формулы (3) видно, что для $\sigma_d < \sigma_{ph}$ величина E_{pv} не зависит от интенсивности света. Это иллюстрирует

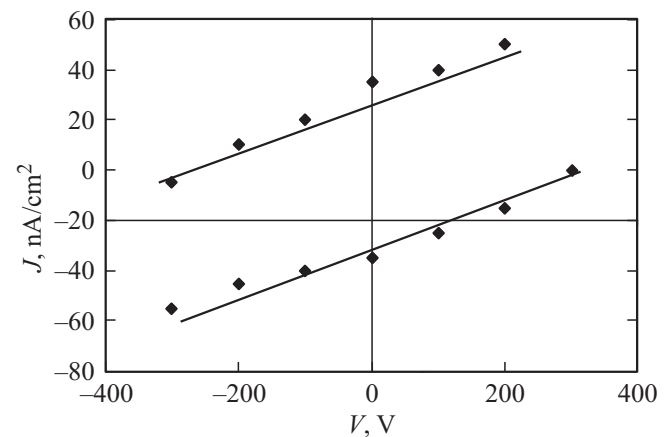


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики поляризованного образца (ПВДФ/ТрФЭ) с красителем для двух противоположных поляризаций.

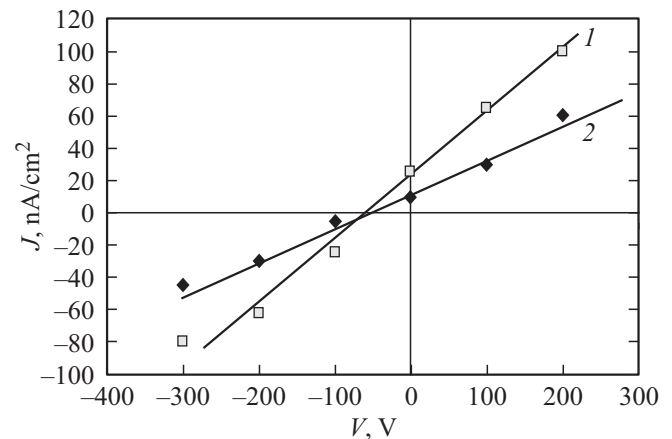


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики поляризованного образца (ПВДФ/ТрФЭ) с красителем для двух интенсивностей света $I = 2.8$ (1) и 1.4 W/cm^2 (2).

рис. 4, где приведены вольт-амперные характеристики поляризованной пленки с красителем для двух значений интенсивности света.

Можно оценить эффективность преобразования световой энергии в электрическую по формуле

$$\eta = G_{31}E_{pv}. \quad (4)$$

1. Для образца П(ВДФ/ТрФЭ) с углеродными нанотрубками для $I = 2.8 \text{ W/cm}^2$ и $\lambda = 532 \text{ nm}$ в соответствии с формулами (1)–(4). $d = 6 \mu\text{m}$, $\alpha = 16 \text{ cm}^{-1}$, $G_{31} = 6.7 \cdot 10^{-10} \text{ cm/V}$, $E_{pv} = 3.3 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$, $\eta = 2 \cdot 10^{-4}$ (0.02%).

2. Для образца П(ВДФ/ТрФЭ) с красителем на основе рутения. $d = 6 \mu\text{m}$, $\alpha = 100 \text{ cm}^{-1}$, $G_{31} = 1.2 \cdot 10^{-10} \text{ cm/V}$, $E_{pv} = 5 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$, $\eta = 6 \cdot 10^{-5}$ (0.006%). Эффективность преобразования энергии света в электричество невелика и составляет 0.006% для композита с красителем и 0.02% для композита с углеродными трубками.

В работе [5] проведен эксперимент по измерению ОФЭ в наноразмерной области и показано, что для тонких пленок BaTiO_3 с толщиной 10–100 нм эффективность преобразования возросла на 4.5 порядка по сравнению с $\eta = 10^{-7}$ для объемных кристаллов BaTiO_3 . Это связано с тем, что если сдвиг нетермализованных носителей имеет тот же порядок величины, что и толщина пленки, то эффективность преобразования энергии может быть большой.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 14-03-00049А.

Список литературы

- [1] *Furukawa T.* // Phase transitions. 1989. Vol. 18. P. 143.
- [2] *Верховская К.А.* // Кристаллография. 1994. Т. 39. С. 939.
- [3] *Стурман Б.И., Фридкин В.М.* // Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии и родственные явления. М.: Наука, 1992.
- [4] *Фридкин В.М., Дюшарм С.* // УФН. 2014. Т. 184. С. 645.
- [5] *Zenkevich A., Matveyev Yu., Maksimova K., Gaynutdinov R., Tolstikhina A., Fridkin V.* // Phys. Rev. 2014. Vol. 90. P. 161 409(R).